熔融 6061/4043 铝合金在 TC4 钛合金表面的反应润湿

靳 鹏 [1] 隋 然 [2] 李富祥 [1] 俞伟元 [1] 林巧力 [1]

1 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 兰州 730050

2 兰州工业学院 材料工程学院 兰州 730050

摘 要 利用改良座滴法研究了高真空条件下熔融 6061 和 4043 铝合金在 600~700 ℃ 分别与 TC4 钛合金的润湿行为。研究表明 Al/Ti 体系属于典型的反应润湿，且铺展动力学可由反应产物控制模型描述，整个润湿过程分为先非线性铺展和后线性铺展 2 个阶段，即；铝合金中微量的 Si 元素在界面上产生了明显的富集并在界面上形成了富 Si 的 $Ti_7Al_5Si_{12}$；铺展过程中 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 的分解对应于非线性铺展阶段，$Ti_7Al_5Si_{12}$ 分解的同时伴随 Al_3Ti 形成对应于线性铺展阶段；润湿过程中出现了明显的前驱膜并伴随了较好的最终润湿性。

关键词 前驱膜，Ti-6Al-4V，界面反应

中图分类号 TG174.443 **文章编号** 0412-1961(2017)00−0000−00

Reactive Wetting of TC4 Titanium Alloy by Molten 6061 Al and 4043 Alloys

JIN Peng [1], SUI Ran [2], LI Fuxiang [1], YU Weiyuan [1], LIN Qiaoli [1]

1 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

2 School of Materials Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

Correspondent: LIN Qiaoli, associate professor, Tel: (0931)2973529, E-mail: lqllinqiaoli@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51665031)

Manuscript received 2016-07-07，in revised form 2016-12-23

ABSTRACT In order to improve the inoxidizability of TC4 alloy at high temperatures, hot dip aluminizing process is an efficient and economical way for industrial application. In this process, the wetting of TC4 alloy by molten Al alloy is the main factor which determined the coating quality. In this work, wetting of TC4 alloys by two industrial grade Al alloys (*i.e.*, 6061 Al and 4043 Al alloys) were studied by using the modified sessile drop method at 600~700 °C under high vacuum. The results show that Al/Ti system is a typical reactive wetting, and the spreading dynamics can be described by reaction product control model, further the whole wetting behavior can be divided into two stages: the first stage for the nonlinear spreading and the second stage for the linear spreading. The small amount of alloying element Si in the Al alloys can cause significantly segregation at liquid/solid interface and formation of the Si-rich phase ($Ti_7Al_5Si_{12}$). $Ti_7Al_5Si_{12}$ decomposition is responsible for the nonlinear spreading, and $Ti_7Al_5Si_{12}$ decomposition and Al_3Ti formation are together responsible for the linear spreading. The formation of precursor film accompanies with the good final wettability.

KEY WORDS precursor film, Ti-6Al-4V, interfacial reaction

钛合金以其高比强度、高耐蚀性及耐热性等特点而被广泛应用于航空航天领域，尤其应用于要求强度高与耐热性好的重要航空发动机零部件。然而，随着航空发动机推力的不断提升，要求发动机中的钛合金部件所服役的温度也越来越高，因此对钛合金在高温条件下的使用性能也提出了进一步要求，其中抗高温氧化性能尤为关键。TC4 钛合金在无防护措施的环境中，使用温度不能超过 700 ℃[1]。究其原因在于 Ti 对氧的亲和力极强，在高温下又无法形成具有防护性的氧化膜，同时氧的溶解又会增加钛合金的脆性[2]，进而限制了钛合金在高温下的应用。热浸铝工艺作为目前较为成熟可靠的商用防护方法，在 TC4 钛合金表面热浸镀铝，可使其表面形成一定厚度的 Al_3Ti 金属间化合物层，且 Al_3Ti 是唯一能在表面形成 Al_2O_3 保护膜的 Al-Ti 金属间化合物，进而可实现 TC4 钛合金抗高温氧化的目的[3]。

热浸铝工艺的实现及镀层质量的控制与 Al 在 TC4 钛合金表面的润湿性密切相关。然而，这一重要细节往往在实际工艺中被忽略，相关文献报道也较少。只有部分文献在钎焊工艺中报道了 TC4 钛合金的润湿性，例如 Liu 等 [4]报道了 $Ti_{32.8}Zr_{30.2}Ni_{5.3}Cu_9Be_{22.7}$ 钎料在 TC4 钛合金表面的润湿性，发现随温度升高，润湿性的改善与熔融金属的黏度、表面张力的减小及界面反应的增强相关；Liu 等 [5]发现 3 种钎料金属(Braze 580、BAg-8 和 Ticusil 合金)只在某一特定温度(840 ^{o}C)以上才能有效润湿 TC4 钛合金；Tashi 等 [6]报道了 AgCuZn 在 TC4 钛合金表面润湿的温度依赖性。综上，TC4 钛合金与熔融金属的润湿性总是与温度存在依赖关系，而导致润湿性差异的机制仍不明确。另一方面，熔融金属在 TC4 钛合金表面的润湿动力学规律直接决定了热浸镀工艺参数的设定，而目前仍没有合适的铺展动力学模型来描述这一动力学规律。由于金属/金属的润湿不同于通常金属/陶瓷润湿体系，前者在液/固界面的物质交流更为明显，将导致一些特殊的润湿现象和铺展动力学规律，例如前驱膜现象[7]和指数衰减形式的润湿动力学规律[8]。对于润湿动力学规律的描述，更是无法与界面上新析出相建立联系，例如 Kim 等[9]在 Sn-Pb/Cu 的反应润湿中引用了室温有机流体所应用的惰性润湿模型(即黏滞耗散模型，分子动力学模型)，Yin 等[10]在 Sn/Au 的反应润湿中引入了修正后的 Jiang 润湿模型(惰性润湿模型之一)，所应用的模型虽然较好地拟合了润湿动力学规律，却无法解释模型中拟合参数的物理意义并与液/固界面上新相析出建立联系。

本工作选取商用 6061 和 4043 铝合金来研究其在 TC4 钛合金表面的润湿行为与界面结构，探讨界面反应与润湿性及铺展动力学间的相互联系。研究内容有望进一步丰富 TC4 钛合金热浸铝工艺的相关基础理论。

1　实验方法

实验所用的铝合金由 6061 和 4043 铝合金分别熔炼而成，TC4 钛基板尺寸为 20 mm×20 mm×1 mm，相应的化学成分如表 1 所示。润湿实验之前，铝合金经机械打磨去除表面氧化膜；TC4 钛合金基板抛光至表面平均粗糙度 R_a 约 60 nm (测量范围 2 mm 以上)，由 DEKTAK 6M 台阶仪以 100 μm/s 速度扫描测量而得。待熔 6061 和 4043 铝合金及 TC4 钛合金放入丙酮中超声清洗 3 次（每次 3 min），然后再将样品置于真空腔体内。

润湿实验在 10^{-4} Pa 高真空环境中，采用改良座滴法分别在 600、650 和 700 ^{o}C 温度下进行。当实验温度、真空度稳定后，由外部磁力推进杆将待熔铝合金推至 Al_2O_3 滴落管开口处，并使其落至基板表面，实验装置如图 1 所示。为获取熔滴在基板表面润湿的清晰图像，采用 650 nm 波长的激光作为背光源，在相机镜头前配以此波长的滤光片来过滤炉内杂光，待铝合金完全熔化(即 t=0 s，t 为熔滴在基板表面等温润湿的时间)，用高分辨相机记录整个润湿铺展过程，所获得图像利用数据分析终端计算接触角和接触半径。

润湿实验后，选取典型的实验样品取横截面抛光，将 650 ^{o}C 润湿后试样用 1 mol/L NaOH 水溶液腐蚀去除凝固 Al，用配备能谱仪(EDS)的 FEG 450 扫描电子显微镜(SEM)对界面、三相线微观结构及化学组分进行分析，用 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)对前驱膜、腐蚀后试样反应层中的物相进行分析。

表 1 实验材料的名义化学成分

Table 1 Nominal chemical composition of materials

(mass fraction / %)

Material	C	V	Fe	Si	Mg	Zn	Ti	Al
4043 Al alloy	-	-	0.80	5.00	0.05	-	0.20	Bal.
6061 Al alloy	-	-	0.70	0.60	0.90	0.25	0.15	Bal.
TC4	0.1	3.5~4.5	0.3	-	-	-	Bal.	5.6~5.8

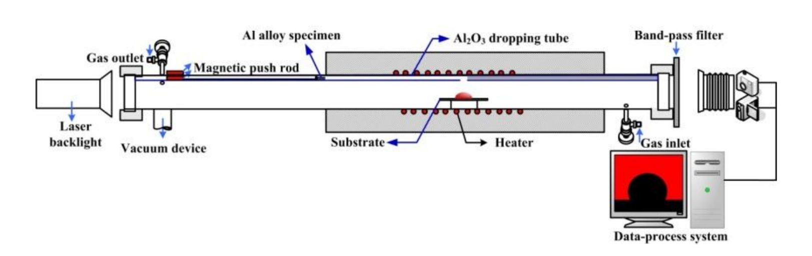


图 1 润湿实验装置示意图

Fig.1 Schematic of the experimental apparatus

2 实验结果

在 600-~700 °C，熔融 6061 和 4043 铝合金分别在 TC4 钛合金表面的接触角及归一化接触半径随时间的变化，如图 2 所示。由图可见，接触角和接触半径随时间均呈单调变化，其中各个温度下 6061 铝合金在 TC4 钛合金表面的最终润湿性明显好于 4043 铝合金，且 2 者的铺展动力学特征不同但在铺展后期均出现了前驱膜。前者铺展存在 2 个阶段，即接触半径随时间先呈指数增加之后呈线性增加，而后者主要以指数增加为主，如图 2b 所示。其中非线性阶段可由下式拟合而得[7]：

$$R_d/R_0 = R_f / R_0 - a\exp[-(t/\tau)^m] \tag{1}$$

式中，R_d、R_f 和 R_0 分别代表接触半径的瞬时值、最终值和初始值，a、τ和 m 为拟合参数。拟合结果如图 2b 所示。

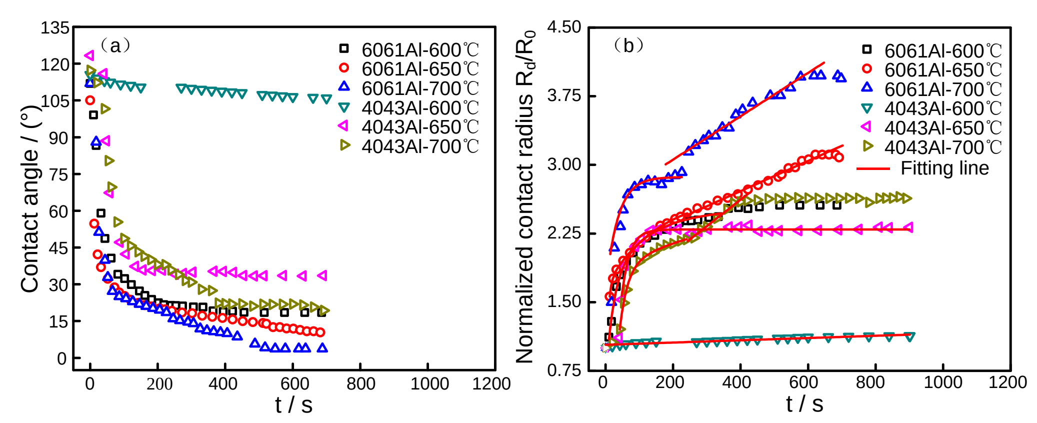


图 2 熔融 6061、4043 铝合金分别在 TC4 钛合金基板上接触角和归一化接触半径随时间的变化

Fig.2 Variation of contact angles (a) and normalized contact radius (b) with time of molten 6061 Al and 4043 Al alloys on the surface of TC4 substrate (R_d and R_0—the dynamic and initial contact radii, t—time for isothermal wetting)

6061 铝合金与 TC4 钛合金在 600 °C 润湿后典型的微观结构如图 3 所示。宏观上形成的前驱膜，实际上为延伸到三相线外的界面反应层，如图 3a 所示。由于反应层的润湿性较好，在前驱膜表面留有残余的液相 Al，因此前驱膜呈现 2 种形貌，底层为夹杂残余 Al 的 Al-Ti 金属间化合物（在纵截面呈现颗粒状）；上层为夹杂针状相的残余液相 Al，如图 3b 和 c 所示。形成的界面微观结构如图 3d 所示，连续的界面反应层上方存在部分结构分散的金属间化合物，且元素线分布曲线和 EDS 点扫描分析结果表明反应层中存在 Si 的富集而无 Mg。反应层及铝合金熔滴中均未发现 Mg 的存在，表明润湿过程中 Mg 以蒸汽的形式挥发，其中 Mg 蒸汽可以充当气相钎剂(或还原剂)还原三相线附近基板表面的氧化膜，使得铝熔滴沿开裂的氧化膜下渗入并反应形成前驱膜。

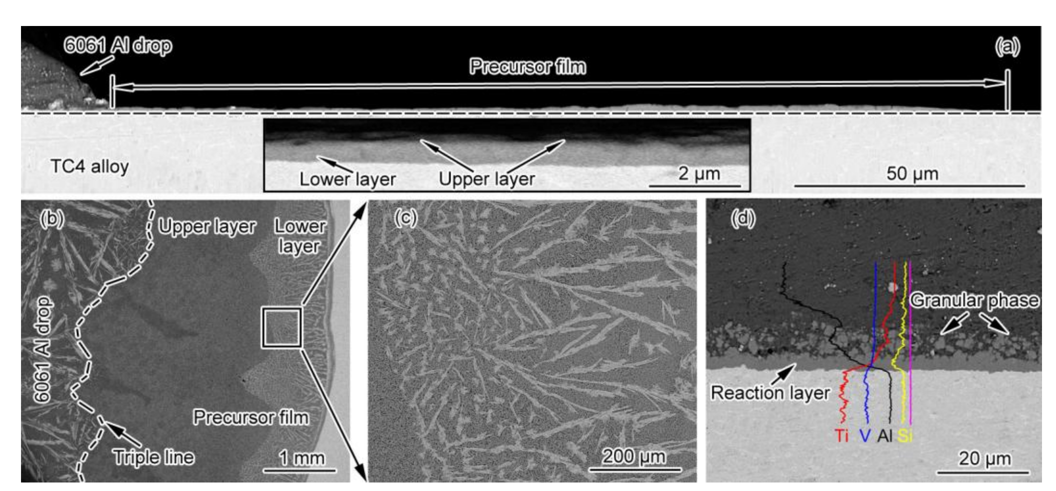


图 3 6061 铝合金与 TC4 钛合金在 600 °C 润湿后的 SEM 像

Fig.3 SEM images for 6061 Al/TC4 system after isothermal wetting at 600 °C–

(a) cross-sectional view (Inset shows the high magnified image)

(b) top-view at the close of triple line

(c) high magnified image of rectangular zone in Fig.3b

(d) interfacial microstructure and element line distributions

4043 铝合金与 TC4 钛合金在 600 °C 润湿后的界面微观结构如图 4 所示。值得注意的是在这一温度下，4043 铝合金未能润湿 TC4 钛合金。在三相线附近的微观结构如图 4a 所示，未出现前驱膜且界面微观结构明显不同于 6061 铝合金：在三相线附近为棒状相；在中心界面上底部为棒状相，上层为颗粒状相。元素线分布曲线同样表明界面上存在明显的 Si 富集，且棒状相中的 Si 含量要高于颗粒状相。

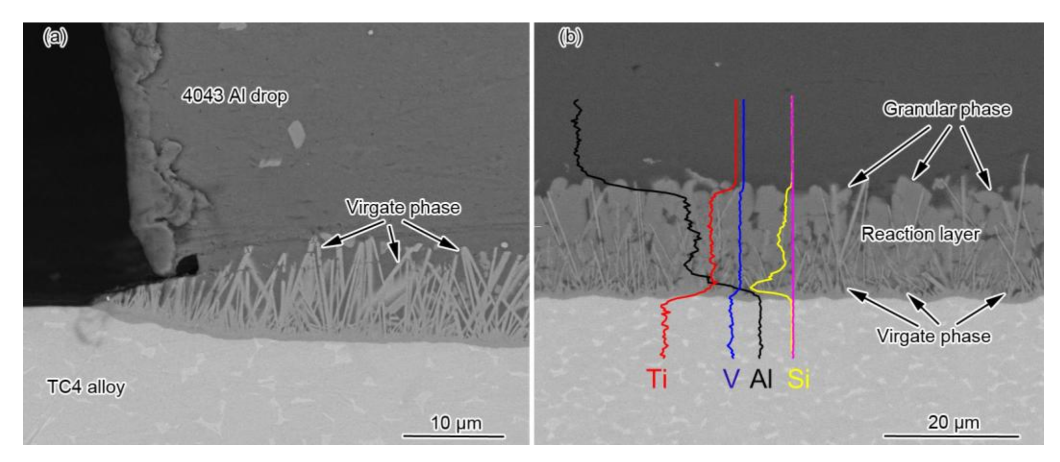


图 4 4043 铝合金与 TC4 钛合金在 600 °C 润湿后的 SEM 像

Fig.4 SEM images for 4043 Al/TC4 system after isothermal wetting at 600 °C

(a) at the close of triple line (b) central position of interface and element line distribution

4043 铝合金与 TC4 钛合金在 650 °C 才出现较好的润湿性，界面微观结构与 6061 铝合金在 600 °C 类似，如图 5 所示，出现了明显的前驱膜。形成的前驱膜同样为界面反应层在三相线外部的延伸，且其厚度不均匀，由里往外逐渐变薄，如图 5a 所示。前驱膜同样分为两层，上层为残留的 Al，下层为颗粒状的 Al_3Ti 相，如图 5b 和 c 所示。界面上形成的反应层结构较为疏松，极少量的棒状相分布在反应层的上方，元素线分布曲线同样表明反应层中存在 Si 的富集。由于 Si 的富集阻碍 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 分解，随着温度升高三相线附近 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 相分解，生成的 Al_3Ti 金属间化合物层不致密且厚度逐渐增加，进而有效地破除基板表面的氧化膜，使得 Al 熔滴沿开裂的氧化膜下渗入形成前驱膜。同时温度升高三相线周围包裹的 Al 蒸汽同样能够还原基板表面的氧化膜，进一步促进前驱膜产生。

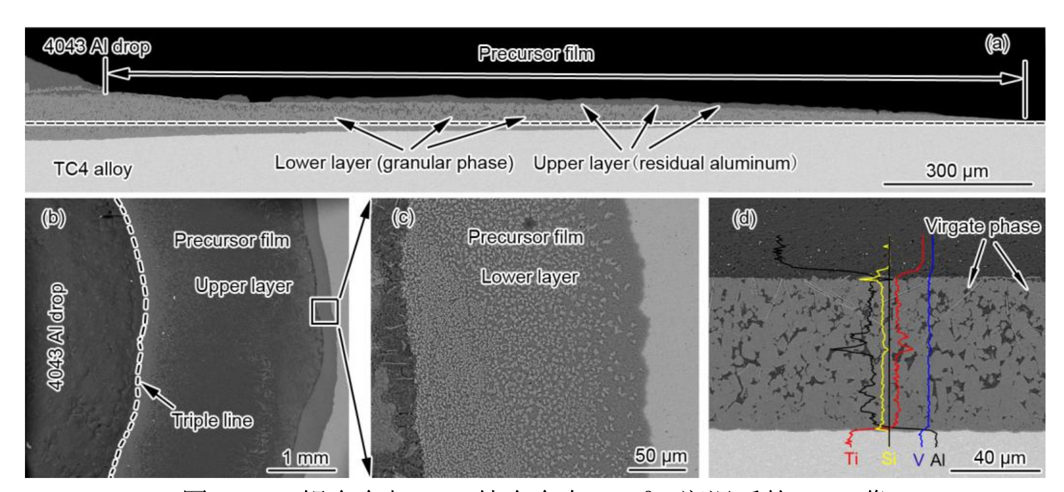


图 5 4043 铝合金与 TC4 钛合金在 650 °C 润湿后的 SEM 像

Fig.5 SEM images for 4043 Al/TC4 system after isothermal wetting at 600 °C

(a) cross-sectional view

(b) top-view at the close of triple line

(c) high magnified image of rectangle zone in Fig.5b

(d) interfacial microstructures and element line distributions

为了分析润湿机理，将上述试样经 1 mol/LNaOH 水溶液腐蚀将 Al 去除后的宏观形貌如图 6a 和 d 所示。4043 铝合金试样在三相线附近存在金属间化合物分层现象，而 6061 铝合金试样没有明显的分层现象。相应位置的微观结构如图 6b、c 和 e、f 所示。4043 铝合金试样颗粒状相对应于液/固界面上连续的界面反应层，在三相线附近的液滴内部为层片状相，其底部仍为颗粒状相。可见，润湿过程中三相线的移动与层片状相密切相关。图 7 中 a 和 b 为 6061 和 4043 铝合金润湿 TC4 钛合金后形成前驱膜的 XRD 谱。表明前驱膜的主要成分为 Al_3Ti (对应于前驱膜中的颗粒状相)。图 7 中 c 的 XRD 谱对应于 4043 铝合金/TC4 在 650 °C 润湿后将凝固 Al 腐蚀去除后的界面，可以发现除了 Al_3Ti 外还存在部分 $Ti_7Al_5Si_{12}$。在微观上 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 对应于图 4b 中界面上的棒状相和图 6c 中的层片状相。图 7 中 d 的 XRD 谱对应于 6061 铝合金/TC4 在 650 °C 润湿后将凝固 Al 腐蚀去除后的界面，主要成分为 Al_3Ti。

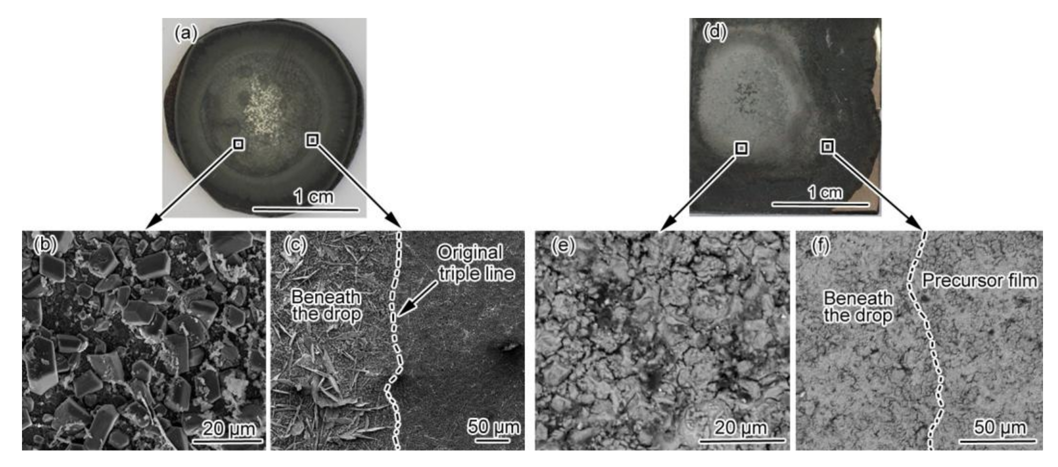


图 6 铝合金与 TC4 钛合金润湿后样品由 NaOH 溶液去除凝固的 Al 后的宏观形貌及 SEM 像

Fig.6 Macro-morphologies and SEM images for Al/TC4 samples after Al was removed by NaOH aqueous solution

(a) Macro-morphology for 4043 Al/TC4 sample

(b, c) corresponding details in Fig.6a

(d) Macro-morphology for 6061 Al/TC4 sample

(e, f) corresponding details in Fig.6d

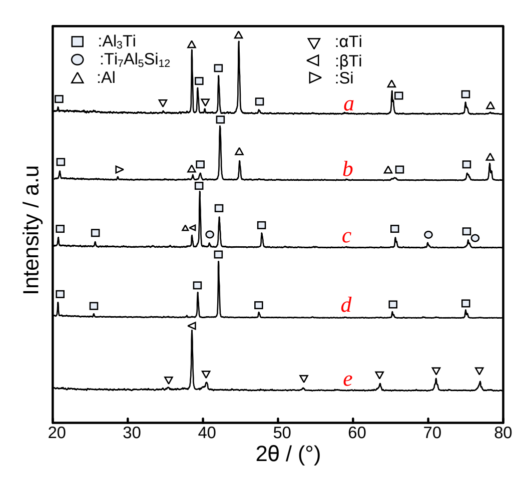


图 7 6061 和 4043 铝合金与 TC4 钛合金润湿后前驱膜的 XRD 谱、界面 XRD 谱及原始 TC4 钛合金 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of the phases at the precursor films for 6061 Al (a) and 4043 Al (b) samples after isothermal wetting at 700 ^{o}C, the exposed interface of 4043 Al/TC4 after isothermal wetting at 650 ^{o}C through removing of the solidified Al (c), the exposed interface of 6061 Al/TC4 after isothermal wetting at 650 ^{o}C through removing of the solidified Al (d), and the original surface of TC4 alloy (e)

3 分析讨论

按照反应产物决定润湿理论[8]，界面上析出的金属间化合物将必然影响润湿行为，其中液/固界面上的 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 的形成与分解和 Al_3Ti 的形成将是影响铺展的关键因素。据文献[9]报道，$Ti_7Al_5Si_{12}$(τ_1)在 579 ^{o}C 将会发生如下分解：

$$\mathrm{L} + \tau_1 \leftrightarrow [\mathrm{Si}]_{\mathrm{Al}} + \mathrm{Al} \tag{2}$$

式中，L 为液相，τ_1 为 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 相，$[Si]_{Al}$ 表示 Si 溶解到 Al 液中。同时，由于界面上存在 Si 的富集，导致分解反应(2)推迟进行。事实上，这种界面上 Si 元素的富集满足热力学形成条件。在 Al-Si/Ti 体系中，Si 在界面上的富集可以用吸附能($E^{\infty SL}_{M(B)}$)来表征[10]，吸附能越负越倾向于在界面富集，表达为：

$$E^{\infty SL}_{M(B)} = m_1\left(\lambda_{AM} - \lambda_{BM} - \lambda_{AB}\right) \tag{3}$$

式中，m_1 为界面结构系数(恒正值)，λ_{ij} 为 2 种元素的相互作用系数，其中下标 A、B 和 M 分别代表基板金属、溶剂金属和溶质金属。λ_{ij} 可以由混合焓定性计算得到：

$$\lambda_{ij} = \left(\overline{\Delta H}^{\infty}_{i(j)} + \overline{\Delta H}^{\infty}_{j(i)}\right)/2 \tag{4}$$

式中，$\overline{\Delta H}^{\infty}_{i(j)}$ 代表溶质与溶剂的相互混合焓，其值可基于 Miedema 模型估算[11]。计算 Al-Si/Ti 体系所得的 $E^{\infty SL}_{M(B)}/m_1$ 为-73.4 kJ/mol，Al-Mg/Ti 体系计算所得的吸附能为 221.4 kJ/mol。计算结果表明 Si 更倾向于富集界面而非 Mg。

体系中出现的前驱膜与润湿性有着典型的相互依赖关系，即前驱膜的出现伴随较好的润湿性，且其宽度越宽，最终润湿性越好[12]。但其形成机制相比室温下有机流体[13,14]和高温下金属与陶瓷(弱界面反应)[15]润湿过程中的前驱膜形成机制有所不同。从图 3a 和图 5a 中可以看出，前驱膜实质上是超出三相线的反应产物层，其形成机制与铝合金中特定的组元有关。Lugscheider 和 Zhuang [16]曾报道，Au-18Ni 和 Ag-38Cu-15Mn 钎料润湿不锈钢时同样出现了前驱膜，形成机制与本研究体系类似。前驱膜的形成需要微量易挥发组元作为还原剂来还原三相线附近基板表面的氧化膜，进而使得三相线附近固体的表面更趋向于金属性(即增加固体表面能)。三相线附近的液态金属易于渗入到未被完全还原的氧化膜下方并参与界面反应，即“皮下渗透”机制[16]。在 6061 铝合金中微量的 Mg 元素即可充当还原剂，来还原 Ti 表面的氧化膜

进而诱发前驱膜的产生。随着实验温度升高，Al 熔滴周围包裹的 Al 蒸汽同样可以成为还原剂来诱发前驱膜产生。

Al/Ti 属于典型的反应润湿，图 2b 中归一化接触半径与时间的关系可以得出其铺展分为 2 种典型的类型，即非线性铺展与线性铺展。2 种铺展类型可以由 Dezellus 等[17]提出的反应润湿模型来描述。对于非线性铺展，可以由下式拟合图 2a 中的数据得到动力学常数 k_1：

$$\cos\theta_e - \cos\theta = (\cos\theta_e - \cos\theta_0)\exp(-k_1 t) \tag{5}$$

式中，θ_e、θ和θ_0 分别代表平衡接触角、瞬时接触角和初始接触角。对于线性铺展，铺展动力学常数 k_2 即为线性铺展阶段的斜率，表达为[10] ：

$$dR_d / dt = k_2 = C\exp(-\Delta E_a / RT) \tag{6}$$

式中，C 为常数，R_d 为瞬时接触半径，ΔE_a 为激活能，R 为气体常数，T 为温度。拟合得到的动力学常数 k_1 和 k_2 的 Arrhenius 曲线如图 8 所示，根据斜率可计算得到反应润湿的激活能。对于 6061 铝合金/TC4，非线性阶段和线性阶段的润湿激活能分别为 38 和 62 kJ/mol。对于 4043 铝合金/TC4 非线性阶段的润湿激活能为 10 kJ/mol。实际上，润湿激活能对应于界面反应的不同阶段。在实验温度范围，单位摩尔反应物生成 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 和 Al_3Ti 的 Gibbs 自由能分别为 48 和 30 kJ/mol[18]。因此，可以得出非线性铺展阶段与界面上 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 的分解引起的界面能变化相关，而线性阶段对应于 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 的分解和 Al_3Ti 的生成共同作用于界面能的变化。值得注意的是非线性阶段的激活能(10~38 kJ/mol)总是比 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 分解的 Gibbs 自由能 48 kJ/mol 小，这有可能与 Si 在界面上富集导致界面局部 Si 活度增加，进而阻碍分解反应进行有关。图 6c 中在三相线附近(液滴覆盖下方)尚未完全分解的 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 印证了上述线性铺展阶段中两个反应同时主导铺展过程。

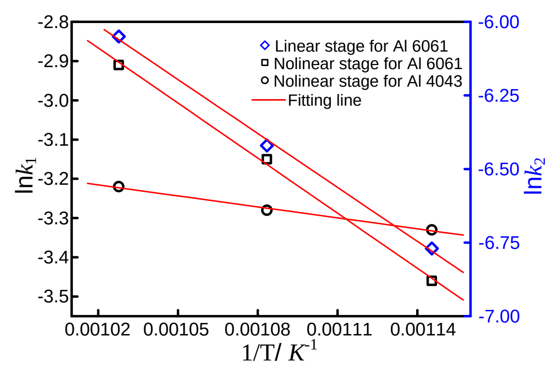


图 8 动力学常数 k_1、k_2 的 Arrhenius 曲线

Fig.8 Arrhenius plot of the kinetic constant k_1 and k_2

另一方面，Protsenko 等[19]认为在金属/金属的反应润湿体系中，金属间化合物的作用在于清除母材表面的氧化膜进而裸露新鲜(金属性)表面而后促进润湿。实际上，在金属与金属体系中，本身由于相同的化学键属性(即都为金属键)，即使两者在液/固界面上不形成金属间化合物不发生溶解，如 Pb/Fe[20]、Cu/W[21]体系也能实现较好的润湿性(θ<90°，θ为接触角)。然而，界面上形成的金属间化合物对体系最终润湿性并非没有影响，如 Liashenko 和 Hodaj[22]报道的 Sn 分别在 Ag 和 Ag_3Sn(界面产物)上的润湿，最终接触角大约有 5° 的差别可能来自于界面反应产物。在金属/陶瓷润湿体系中，经典的反应产物决定润湿的实例[23~25]已验证了反应产物控制(Reaction Product Control, RPC) 模型的有效性。在基板金属表面存在氧化膜的状态下，润湿性的改善完全取决于基板表面氧化膜的去除，在本实验结果中出现的典型 RPC 模型的润湿特征，表明反应产物控制润湿理论在类似的实验条件下适用于金属/金属润湿体系。

综上，4043 铝合金中含 Si 量是 6061 铝合金的 8.3 倍。Al-Si/Ti 体系中，Si 为界面活性元素，在界面富集后产生 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 相。由于 6061 铝合金中 Si 含量较低，界面处产生少量的 $Ti_7Al_5Si_{12}$，当温度超过 579 °C 时 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 分解在界面处 Ti 侧形成较致密的 Al_3Ti(图 3a、图 6e~f 所示)，溶解-扩散通道关闭阻碍界面处

熔滴与母材之间的物质交流，三相线处成为唯一的物质交流通道，进而促进润湿；而 4043 铝合金中 Si 含量较高，界面处 Ti 侧产生薄层连续致密的 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 及棒状 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 相(图 4)，Si 在界面处富集使得 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 相分解推迟进行，因此 600 ^{o}C 时 4043 铝合金熔滴不润湿 TC4 钛合金，同时 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 的生成不利于熔滴润湿母材。随着温度升高 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 相分解，生成的 Al_3Ti 金属间化合物层不致密且厚度逐渐增加，直至形成连续的界面反应层将溶解-扩散通道关闭(图 5)，三相线附近的物质交流才会加强，进而促进润湿，$Ti_7Al_5Si_{12}$ 的分解能够促进熔滴润湿母材。同时，润湿过程中均产生前驱膜，6061 铝合金熔滴润湿母材过程中产生的前驱膜相对较宽，润湿过程中产生前驱膜后能够有效促进润湿，且前驱膜越宽润湿性越好。因此，6061 铝合金试样润湿性较好且界面反应层较薄。

4 结论

(1) Al/Ti 体系属于典型的反应润湿，两者体系的铺展动力学均可用 RPC（Reaction Product Model）模型描述，铺展过程分为先非线性铺展阶段和后线性铺展阶段 2 个阶段，其中界面上 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 的分解对应于非线性铺展阶段，$Ti_7Al_5Si_{12}$ 分解的同时伴随 Al_3Ti 形成对应于线性铺展阶段。

(2) 铝合金组元中微量的 Si 元素在界面上产生了明显的富集，其富集现象满足热力学形成条件；Si 在界面处富集使得 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 相分解推迟，因此 600 ^{o}C 时 4043 铝合金熔滴不润湿 TC4 钛合金，同时 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 的生成不利于熔滴润湿母材，$Ti_7Al_5Si_{12}$ 相分解及 Al_3Ti 相生成有利于熔滴润湿母材。

(3) 润湿过程中出现了明显的前驱膜且伴随较好的最终润湿性，其形成机制为“皮下渗透”机制。

参考文献

[1] Leyens C, Peters M, Kaysser W A. Intermetallic Ti-Al coatings for protection of titanium alloys: oxidation and mechanical behavior [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1997, 94–95: 34

[2] Du H L, Datta P K, Lewis D B, *et al.* Air oxidation behaviour of Ti-6Al-4V alloy between 650 and 850 ^{o}C [J]. *Corros. Sci.*, 1994, 36: 631

[3] Zhang Z G, Peng Y P, Mao Y L, *et al.* Effect of hot-dip aluminizing on the oxidation resistance of Ti–6Al–4V alloy at high temperatures [J]. *Corros. Sci.*, 2012; 55: 187

[4] Liu D M, Zhu Z W, Li Z K, *et al.* Wetting behavior and interface characteristic of $Ti_{32.8}Zr_{30.2}Ni_{5.3}Cu_9Be_{22.7}/Ti_6Al_4V$ [J]. *Mater Sci. Forum*, 2016, 849: 385

[5] Liu C C, Ou C L, Shiue R K. The microstructural observation and wettability study of brazing Ti-6Al-4V and 304 stainless steel using three braze alloys [J]. *J. Mater. Sci.*, 2002,37: 2225

[6] Tashi R S, Mousavi S A A A, Atabaki M M. Diffusion brazing of Ti-6Al-4V and stainless steel 316L using Ag-Cu-Zn filler metal [J]. *AMES*, 2013, 19: 189

[7] Gremillard L, Saiz E, Radmilovic V R, *et al.* Role of titanium on the reactive spreading of leading-free solders on alumina [J]. *J. Mater. Res.*, 2006, 21: 3222

[8] Eustathopoulos N, Nicholas M G, Drevet B. Wettability at high temperatures [M]. Oxford: Elsevier, 1999: 198

[9] Effenberg G, Ilyenko S. Selected systems from Al-Si-Ti to Ni-Si-Ti [M]. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2006: 1

[10] Eustathopoulos N, Coudurier L. Adsorption and wettability in metal/ceramic systems [J]. *Lecture Notes Phys.*, 1991, 386: 15

[11] Zhang R F, Sheng S H, Liu B X. Predicting the formation enthalpies of binary intermetallic compounds [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 442:511

[12] Lin Q, Qiu F, Sui R. Characteristics of precursor film in the wetting of Zr-based alloys on ZrC substrate at 1253 K [J]. *Thin Solid Films*, 2014, 558: 231

[13] Leger L, Erman M, Guinet-Picard A M, et al. Precursor film profiles of spreading liquid drops [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 60: 2390

[14] Voinov O V. Wetting line dynamics in the process of drop spreading [J]. *J. Colloid. Inter. Sci.*, 2000, 226: 22

[15] Xian A P. Precursor film of tin-based active solder wetting on ceramics [J]. *J. Mater. Sci.*, 1993, 28: 1019

[16] Lugscheide E, Zhuang Hongshou(庄鸿寿). High temperature brazing[M]. Beijing: National Defense Industry, 1989:163

[17] Dezellus O, Hodaj F, Eustathopoulos N. Progress in modelling of chemical-reaction limited wetting [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, 23: 2797

[18] Barin I. Thermochemical data of pure substances [M]. 3rd ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995: 1

[19] Protsenko P, Terlain A, Traskine V, *et al.* The role of intermetallics in wetting in metallic systems [J]. *Scr. Mater.*, 2001, 45: 1439

[20] Gomez-Moreno O, Coudurier L, Eustathopoulos N. Role of adsorption in the wettability of solid iron by lead and its alloys [J]. *Acta Metall.*, 1982, 30: 831

[21] Nicholas M, Poole D M. The influence of oxygen on wetting and bonding in the copper-tungsten system [J]. *J. Mater. Sci.*, 1967, 2: 269

[22] Liashenko O Y, Hodaj F. Wetting and spreading kinetics of liquid Sn on Ag and Ag_3Sn substrates [J]. *Scr. Mater.*, 2017, 127: 24

[23] Bougiouri V, Voytovych R, Dezellus O, *et al.* Wetting and reactivity in Ni–Si/C system: experiments versus model predictions [J]. *J. Mater. Sci.*, 2007, 42: 2016

[24] Dezellus O, Jacques S, Hodaj F, *et al.* Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon [J]. *J. Mater. Sci.*, 2005, 40: 2307

[25] Dezellus O, Hodaj F, Eustathopoulos N. Chemical reaction-limited spreading: the triple line velocity versus contact angle relation [J]. *Acta Mater.*, 2002, 50: 4741

……………………………………………………………………………………………………

资助项目 国家自然科学基金项目 Nos.51665031 和 51465032

收稿日期 2016-07-07 定稿日期 2016-12-23

作者简介 靳鹏，男，1989 年生，在读硕士研究生

通讯作者 林巧力，lqllinqiaoli@163.com，主要从事表面改性、金属/金属及金属/陶瓷体系润湿性的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00289